

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛКИЛАДАМАНТАНОВ $C_{11}H_{18}$ - $C_{14}H_{24}$

<sup>1</sup>Сагинаев А.Т., <sup>2</sup>Нарзикулов С.М.

<sup>1</sup>НАО «Атырауский университет нефти и газа им. С. Утебаева»

<sup>2</sup>Самаркандский государственный университет им. Ш. Рашидова

Многочисленные молекулы адамантана могут соединяться друг с другом, образуя более крупные алмазоподобные вещества (диамантоиды). Они состоят из нескольких десятков атомов углерода, что составляет менее одной миллиардной доли карата. Пространственное расположение атомов С в их молекуле такое же, как в кристаллической решетке алмаза. Подобные углеводороды с кристаллической решеткой алмаза находят практическое применение. Их искусственные аналоги уже используются в лекарствах, предназначенных для лечения болезни Паркинсона и вирусных инфекций [1, 2]; кроме того, они могут найти применение и в области нанотехнологий [3].

Адамантан и его производные были объектом многих исследований, как экспериментальных, так и теоретических.

Молекулярная структура адамантана была изучена методами газовой электронной дифракции [4], ионизационной электронной спектроскопии [5], фотоэлектронной спектроскопии [6], электронного спинового резонанса [7], квантовых расчетов потенциалов ионизации (PI) и сродства к электрону (SE) [8].

В связи с тем, что получение экспериментальных данных по относительной термодинамической устойчивости изомеров полизамещенных алкиладамантанов и высших алкилдиамантоидов встречает определенные трудности, в том числе в части идентификации и пространственного строения изомеров, весьма важную роль в решении таких вопросов призваны сыграть расчетные методы.

Нами проведены квантово-химические расчеты методом функционала энергии от электронной плотности DFT B3LYP/6-31G\* 1-метил-, 2-метил-, 1,3-диметил-*транс*-1,4-диметил-, *цис*-1,4-диметил-, 1,2-диметил-, 1-этил-, 2-этил-, 1,3,5-триметил-, *транс*-1,3,6-триметил-, *цис*-1,3,6-триметил-, *транс*-1,3,4-триметил-, *цис*-1,3,4-триметил-, 1,2,6-триметил-, 1,2,8-триметил-, 1-метил-3-этил-, *транс*-1-метил-4-этил-, *цис*-1-метил-4-этил-, 1-пропил-, 1-изопропил-, 2-пропил-, 1,3-дипропил-, 1,3-диметил-5-этил-, 1,3,5,6-тетраметил-, 1,3,5,7-тетраметил-, 1-*н*-бутил-, 1-*изо*-бутил-, 1-*втор*-бутиладамантаны.

Оптимизация геометрического строения молекул и расчет частот нормальных колебаний проводили при использовании атомных базисов 6-31G\*. Расчеты выполнены при использовании программы GAUSSIAN-98 [9].

DFT B3LYP представляет собой сочетание метода Хартри–Фока и теории функционала плотности с применением градиентно-скорректированного функционального ряда Бека с тремя параметрами (B3) [10] и корреляционного

функционального ряда Ли–Янга (LYP) [11]. Для каждой молекулы было оптимизировано геометрическое расположение атомов с использованием аналитических методов расчета. Путем расчета частот нормальных колебаний с использованием вторых производных было подтверждено, что точки стационарности, определенные при оптимизации геометрии, являются минимумами энергии.

Ранее нами опубликованы статьи [12-15], где приведены результаты изучения строения, расчеты геометрических и электронных характеристик, полные энергии, энергии превращений, энтропии превращений, частоты нормальных колебаний алкиладамантанов состава  $C_{11}H_{18}$ ,  $C_{12}H_{20}$ ,  $C_{13}H_{22}$  и  $C_{14}H_{24}$ .

В данном сообщении рассматриваются обобщенные результаты квантово-химических исследований алкиладамантанов состава  $C_{11}H_{18}$  –  $C_{14}H_{24}$  и сопоставление вычисленных и экспериментальных характеристик гомологов.

Определены основные расчетные энергетические характеристики соединений – значения полных энергий  $E_t$ , полных энергий с учетом энергий нулевых колебаний  $E_{zpc}$ , полных энергий с учетом поправок на энтальпию  $E_H$  полных энергий с учетом поправок на свободную энергию Гиббса  $E_G$  атомных единицах энергии. Термодинамические величины определены по нижеприведенным формулам [16]:

$$E_{zpc} = E_t + ZPC$$

$$E_H = E_t + ZPC + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

$$E_G = E_H - TS$$

где,  $E_{vib}$  – энергия колебательного движения,

$E_{rot}$  – энергия вращательного движения,

$E_{trans}$  – энергия поступательного движения,

$S$  – энтропия,

$T$  – температура по шкале Кельвина.

В результате проведенных расчетов выявлено, что наибольшей термодинамической стабильностью обладают следующие исследованные алкиладамантаны:

Из  $C_{11}H_{18}$  алкиладамантанов 1-метиладамантан обладает более высокой термодинамической стабильностью по сравнению с 2-метиладамантаном.

1,3-Диметиладамантан обладает самой высокой термодинамической стабильностью среди всех других  $C_{12}H_{20}$  алкиладамантанов; цис- и трансизомеры 1,4-диметиладамантана имеют практически одинаковые значения всех рассчитанных термодинамических характеристик. Стабильность 1,2-диметиладамантана ниже, чем 1,3-адамантана и 1,4-адамантана, что также согласуется с экспериментом. Рассчитанный 1-этиладамантан более стабилен, чем 2-этиладамантан.

1,3,5-триметиладамантан обладает самой высокой термодинамической стабильностью среди всех других алкиладамантанов состава  $C_{13}H_{22}$ ; цис- и трансизомеры 1,3,6-триметиладамантана и 1,3,4-триметиладамантана имеют практически одинаковые значения всех рассчитанных термодинамических характеристик. Стабильность 1-метил-4-этиладамантана ниже, чем 1-метил-3-этиладамантана, что также согласуется с экспериментом. 1,2,6- и 1,2,8-триметиладамантаны не являются стабильными, как было рассчитано.

Из алкиладамантанов с общей формулой  $C_{14}H_{24}$  соединение 1,3,5,7-тетраметиладамантан обладает наибольшей термодинамической стабильностью по сравнению с 1,3,5,6-тетраметиладамантаном и 1,3-диметил-5-этиладамантаном, что также совпадает с экспериментом.

### Литература

1. Сагинаев А.Т. Алкил- и алкениладамантаны: получение, свойства и применение. Атырау: Изд-во АИНГ, 2005. 193 с.
2. “Успехи химии адамантана” в серии “Панорама современной химии России” под редакцией Зефирова Н.С. и Моисеева И.К. М.: Химия, 2007. 319 с.
3. Багрий Е.И., Сафир Р.Е., Ариничева Ю.А. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 1. С. 3.
4. Hargittai I., Hedberg K. // In Molecular Structures and Vibrations. Ed. Elsevier. 1972. P. 340.
5. Tian S.X., Kishimoto N., Ohno K. // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106. No. 28. P. 6541.
6. Kruppa G.H., Beauchamp J.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 108, P. 2126.
7. Kira M., Akiyama M., Ichinose M., Sakurai H. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111, No. 21. P. 8256.
8. Rienstra-Kiracofe J. C., Tschumper G. S., Schaefer H. F. // Chem. Rev. 2002. Vol. 102. No. 1. P. 231.
9. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery Jr. J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Fox D. // Gaussian 98, Revision A.5, Inc. Pittsburgh, PA. 1998.
10. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372.
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 2. P. 785.
12. Borisov Yu.A., Saginayev A.T. Petroleum Chemistry. 2014. Vol. 54. No. 4. P. 270.
13. Borisov Yu.A., Saginayev A.T., Bagrii E.I. Petroleum Chemistry. 2016. Vol. 56. No. 2. P. 166.

14. Сагинаев А.Т., Багрий Е.И. // Изв. ВУЗ. ХиХТ.2018. Т. 61. №. 12. С. 108.
15. Saginayev A.T., Kursina M.M, Gilazhov E.G. // Int. J. Pet. Res.2017. Vol. 1. No. 2. P. 101.
16. McQuarrie D.A. Statistic Thermodynamics. N.Y. 1973. 194 p.

## **МЕТОД ОБЪЕДИНЕНИЯ ДАННЫХ ВЭЖХ И ИК ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.**

Садырбеков Д.Т., Фомин В.Н.\*, Айнабаев А.А., Кайкенов Д.А., Туровец М.А.,  
Келесбек Н.К.

Карагандинский университет им. академика Е.А. Букетова

\*автор-корреспондент vitfomin@mail.ru

Задачи классификации по месту происхождения и времени сбора часто возникают при анализе растительного сырья. Для их решения может потребоваться объединение результатов нескольких видов анализа. При решении задачи отнесения образцов сырья к тому или иному виду с успехом применяется обработка хроматограмм экстрактов хемометрическими методами. Для однозначной идентификации растительного сырья хроматографических данных может быть недостаточно.

Для предварительного подбора условий анализа на хроматографе ShimadzuProminenceLC-20 применялся интуитивный метод. Использовались различные условия хроматографирования: менялся состав элюента (соотношения воды и ацетонитрила 95:5, 50:50, 5:95), скорость его подачи (1 мл/мин, 0.5 мл/мин, 0.4 мл/мин), температура колонки (40 °С, 50 °С), условия детектирования (рефрактометрический и спектрофотометрический детекторы). Объектом исследования являлся экстракт полыни горькой на 50%-ном этиловом спирте.

Хороший результат хроматографического разделения был получен при следующих условиях:

Колонка для ВЭЖХ EC 150/4.6 NUCLEODUR 100-5 NH<sub>2</sub>-RP, 150 мм, 4.6 мм, Macherey-Nagel, температура колонки 40°С, элюент вода ацетонитрил (95:5), скорость потока 0.4 мл/мин, детектирование при 230 нм. Эти условия будут учтены при составлении плана оптимизационного эксперимента с применением метода ВДПЭ [1-3].